

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-142468

(43) 公開日 平成6年(1994)5月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	69/02	9153-4D		
	63/02	6953-4D		
	67/00	9153-4D		
	71/26	9153-4D		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-300975	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月11日	(72) 発明者	穴澤 孝典 千葉県佐倉市六崎1550-2-2-102
		(72) 発明者	菅沼 俊和 千葉県佐倉市六崎JR佐倉駅21街区1-A-106
		(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 細孔を有する表面親水性膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】疎水性の熱可塑性重合体を成形した膜前駆体の片側表面若しくは両側表面を親水性化処理し、その後に延伸することによって膜前駆体の親水性化された表面に細孔を開口させることにより、膜表面が親水性であり、細孔表面が疎水性の、細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【効果】本発明により、膜の一方の側に液体が接し、膜の他の側に気体が接する膜型人工肺、膜式気体溶解装置、隔膜気液接触装置などの用途に有用な、ブライミング時の気泡除去性の向上が図れ、気体溶解時の望まれない気泡の発生の抑制を計りつつ、気体溶解速度や気体交換速度を向上させる膜が得られる。また表面親水性化処理速度の向上および、洗浄や乾燥工程の省略が計れ、連続製膜工程の一部に表面親水化工程を組み込むことができ、膜製造工程の簡略化が図れる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性の熱可塑性重合体からなり、かつ少なくとも片側表面が親水性化処理された膜前駆体（以下、親水性化処理膜前駆体と略す）を延伸することにより、膜前駆体の親水性化された表面に細孔を開口させることを特徴とする、細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項2】 親水性化処理膜前駆体が、疎水性の熱可塑性重合体を溶融押し出し成形した溶融状の膜前駆体の少なくとも片側表面を親水性化処理し、次いで固化させたもの、若しくは該熱可塑性重合体を溶融押し出し成形した固体状の膜前駆体膜の少なくとも片側表面を親水性化処理したものである請求項1に記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項3】 膜が、膜の表裏を連通する細孔を有する多孔質膜である請求項1または2記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項4】 膜の親水性化された表面に開口している細孔が、膜の他の面に連通していない半連通孔である請求項1または2記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項5】 膜が外表面親水性の中空糸膜である請求項3または4記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項6】 熱可塑性重合体が、ポリオレフィンである請求項1、2、3、4または5記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項7】 ポリオレフィンが、ポリプロピレンまたはポリ-4-メチルペンテン-1である請求項6記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項8】 親水性化処理が、乾式親水性化処理である請求項2～7のいずれかに記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

【請求項9】 乾式親水性化処理が、コロナ処理、オゾン処理または酸化フッ素処理である請求項8記載の細孔を有する表面親水性膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は分離膜の製造方法に関し、膜表面が親水性化された、細孔を有する膜の製造方法に関する。本発明は、膜の一方の側に液体が接し、膜の他の側に気体が接する膜型人工肺、膜式気体溶解装置、隔膜気液接触装置などの用途に使用される。

【0002】

【従来の技術】 気体透過性の隔膜を介して気体（蒸気を含む）と液体を接触させ、気体と液体の相互間で気体状物質を移動させる場合、即ち、液体に気体を溶解させる場合、液体から気体を除去する場合、または溶解と除去を同時に行わしめる場合において、隔膜として、膜の液体接触面が親水性でありかつ膜に存在する細孔の表面が

2

疎水性であるような膜を用いると、ブライミング時の気泡除去性の向上、気体状物質の移動効率の向上、望まれない気泡の発生の抑制、運転の平易化などのメリットがあることが知られていた（特開平1-170472、特願平3-158541）。

【0003】 このような膜を製造する方法は、疎水性の素材で膜を成形した後、膜表面のみを親水性化処理し、細孔表面は疎水性のまま残す方法、あるいは、親水性の素材で膜を成形した後、細孔表面のみを疎水性化処理し膜表面を親水性のまま残す方法が知られていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、親水性化しようとする膜表面に細孔（連通孔および／または半連通孔）が開口している場合には、膜表面のみを親水性にし、細孔表面を疎水性にすることはかなり困難であった。例えば、疎水性素材で構成される膜に表面親水性化処理を行うと、膜表面だけでなく細孔の表面もまた、膜の表面からある深さまで親水性化されがちであった。このため、膜が液体に接すると液体はある深さまで細孔に入り込むこととなり、細孔に入り込んだ液体はそこに固定されるため、膜を透過する気体は該液体中を拡散移動しなければならず、移動速度の低下即ち、気体除去速度、気体溶解速度あるいは気体交換速度の低下が生じていた。そしてまた、親水性化処理に当り細孔の表面も一部親水性化される現象は、気体や気体状物質による親水性化処理即ち乾式法による処理の場合に特に顕著であるため、軽度の処理しか行えず、表面親水化の効果を十分発揮させることが難しかった。このため乾式法は、生産性が高く、連続製膜工程に組込むことが容易であるというメリットがあるにもかかわらず、工業的に実施することが困難であった。

【0005】 これらの不都合を避けるため、細孔にあらかじめ液体を充填し、その状態で親水性化処理し、その後充填物を除去する方法も知られていたが（特願平3-158541に記載されている）、実際には液体を完全にかつ過不足なく細孔内に充填することは難しく、例えば液体が膜表面にも付着し、表面の親水性が不十分になるなどの問題があった。またこの方法では乾式法のメリットが半減していた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、膜の表面のみを選択的に親水性化し、細孔表面まで親水性化することのない処理方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0007】 本発明は、疎水性の熱可塑性重合体からなり、かつ少なくとも片側表面が親水性化処理された膜前駆体（以下、親水性化処理膜前駆体と略す）を延伸することにより、膜前駆体の親水性化された表面に細孔を開口させることを特徴とする、細孔を有する表面親水性膜の製造方法である。次に本発明を更に詳細に説明する。

3

【0008】本発明は、膜の片表面若しくは両表面が親水性であり、かつ細孔の表面は疎水性である膜の製造方法に関する。ここでいう「膜の表面」とは、マクロにみた膜の表あるいは裏の面のことであり、膜が中空系状または管状の場合には外表面または内表面のことである。また「細孔の表面」とは、膜中に存在する連通孔若しくは半連通孔の表面のことである。

【0009】「親水性」とは、水との接触角（静止角）が90度未満のことをいう。膜表面の接触角は、接触角測定装置で測定されるが、膜が細い中空系状である場合には測定が困難である。このような場合には膜を水面に挿入し、水が膜表面をはい上がるかどうかを観察することで接触角を測定することができる。接触角は小さいほど親水性の程度が強く、表面親水性膜の効果を発揮できる。

【0010】一方、「疎水性」とは、水との接触角（静止角）が90度以上であることをいうが、細孔表面の接触角の測定は実際上不可能である。本発明では、細孔表面が疎水性であることの判定は、膜への水の進入の程度で判定する。即ち、水圧を気体圧力よりわずかに、例えば0.05kgf/cm<sup>2</sup>高く保った試験条件にて、細孔への水の充填や、水の気体側への漏洩が生じないことで、細孔表面が疎水性であると判定できる。細孔への水の充填が生じたか否かは、気体側への漏洩の有無や、膜重量の測定で知ることができるし、また水への気体溶解速度の測定から、気体溶解速度が大きく減少したかどうか、例えば未処理の場合の30%以下にまで減少したかどうかからも判定することができる。

【0011】本発明の膜素材は疎水性の熱可塑性重合体である。疎水性の素材を用いて製造された、細孔を有する膜は、細孔表面が無処理で疎水性となるため、本発明の膜の素材として好ましい。また、延伸により細孔を成形し、その構造を固定するためには、実際上、熱可塑性重合体であることが必要である。

【0012】本発明に用いることのできる疎水性の熱可塑性重合体としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ4-メチルペンテン-1等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ4フッ化エチレン、PFA等の含フッ素重合体、ポリ塩化ビニリデンなどの含塩素重合体、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドなどのポリエーテルやポリチオエーテル、シリコン重合体、などがあげられるが、中でも特にポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1が特に好ましい。その他に、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0013】また本発明で言う疎水性の熱可塑性重合体には、親水性の重合体を疎水性化処理したもの、即ち、疎水性物質、例えばシリコンオイルやフッ素系重合体などを親水性の重合体に混合し、細孔表面を疎水性化した

4

ものも含まれる。本発明の膜としては、弱い疎水性の重合体であっても、同様の方法で細孔表面を強い疎水性にすることは好ましい。細孔表面の疎水性が強いほど（即ち、水との接触角が大きいほど）、液体が細孔に進入する圧力が高くなり使用条件の制約が少なくなる。また疎水性が強ければ、細孔径が大きい場合でも液体が細孔に進入することなく使用できる。弱い親水性の素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエステル等を例示することができる。また、親水性の素材としては、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンを例示することができる。

【0014】本発明に適用できる製膜法は、延伸によって膜表面に細孔を発生させることができる方法であり、重合体をキャスト製膜や溶融押し出し法などにより膜前駆体を形成し（この段階では、前駆体内部に細孔は実質上存在しない）、この前駆体を延伸することにより、膜表面に開口した細孔を発生させる方法である。その中で、溶融押し出し法により膜前駆体を形成する方法が好適である。

【0015】この溶融押し出し-延伸による細孔の成形方法にはいくつかの方式がある。例えば、結晶性の重合体を適当な応力、適当な冷却条件で押し出し成形することにより、積層板状結晶を発達させ、引き続く延伸により該結晶間を開裂させ多孔質化する方法（特開昭59-196706）、重合体に固体粉末を溶融混練し、成形後延伸することにより、重合体と粉末の界面の剥離に基づく細孔を発生させる方法、重合体に不揮発性溶剤または他の重合体を溶融ブレンドし、押し出し後冷却することで相分離させ、その後延伸して細孔を発生させる方法などがあり、さらに多数のバリエーションが知られている。

【0016】また必要に応じ、延伸を多段階で行ったり、延伸の後で熱固定を行うことも可能である。本発明には、これらの任意の方法が採用できるが、これらの中で結晶性の重合体を溶融押し出し成形して積層板状結晶を発達させ、延伸により開裂させ多孔質化する方法が、細孔を高密度に成形でき、細孔径の分布が狭く、小孔径の細孔を成形でき、かつ強度の高い膜を成形できるため好ましい。また、多層共押し出し法により、多孔質膜中または片側表面に非多孔質層を形成することも可能である。

【0017】本発明の特徴は、延伸による多孔質化工程の前に表面親水性化処理を行うことにある。親水性化処理を行う段階は細孔発生の前であれば良く、例えば、溶融押し出し直後の溶融状態、冷却固化後の高温状態、冷却固化後の低温または室温状態、溶融成形工程と多孔質化のための延伸工程の間において必要に応じ実施される処理、例えば非晶延伸や熱処理（例えば特開昭59-229320記載のように、この段階では細孔は発生しない。）や膨潤処理やコーティングなどの複合膜化処理の

5

前または後に実施される。

【0018】膜表面の親水性化処理法としては、通常知られている方法、例えば、重クロム酸カリの硫酸溶液、過マンガン酸カリの硫酸溶液、酸性過酸化水素水、次亜塩素酸塩、過塩素酸塩、発煙硝酸等による酸化処理やスルホン化処理やニトロ化処理、コロナ放電処理、オゾン処理、酸化フッ素処理、アルカリエッチング処理、イオンエッチング処理、プラズマ処理、プラズマ重合、膜表面での界面重合、膜表面でのグラフト重合、膜表面での光重合、親水性物質（例えば親水性重合体など）のコーティングや膜表面への化学結合等により親水化できる。

【0019】これらの中で、乾式処理法、即ち液体を使用しない親水化処理方法、例えばコロナ処理、プラズマ処理（常圧プラズマ処理を含む）、オゾン処理、酸化フッ素処理、光ハロゲン化処理などが好ましい。乾式法は、洗浄や乾燥などの工程が不要で生産性が高く、また、連続製膜工程の一部に組み込むことが容易である。

【0020】そして親水性化処理の後、延伸によって膜前駆体に細孔を発生させる。延伸により成形される膜の形状はいくつかの場合があり得る。例えば多孔質膜と呼ばれる膜で、多数の細孔が膜の表裏を連通している膜である。また例えば不均質膜や複合膜と呼ばれる膜で、個々の細孔が膜の親水性側の面には開口しているが、他の面には連通していない膜である。これには、膜の一方の面にのみ細孔が開口しており、他の面には細孔が実質的に開口していない物、膜の両面に細孔が開口しているが個々の細孔はどちらかの面にのみ通じている物などがあり、後者には、膜の両面に細孔が開口しているが、膜中に1以上の非多孔質の層があり、細孔による膜両面の連絡が実質的に遮断されているものや、膜のそれぞれの面に開口している細孔の連絡が遮断されている部分が、明確な層として観察されないものなどがある。

【0021】細孔の寸法は、膜の厚み方向の全体にわたって均一であっても良いし、分布を持った、例えば非対称膜と呼ばれる物であってもよい。本発明において、細孔の寸法は特に制約はないが、親水性化される側の表面の孔径が平均直径にして10 $\mu$ m以下の物が好ましい。細孔の径が大きすぎると、細孔表面が疎水性であっても細孔内に液体が進入し易くなり、表面親水性の効果が失われる。

【0022】本発明は、上記いずれの構造の膜の場合であっても、親水性化処理された面に細孔を開口させるところに特徴がある。即ち、いずれの場合にも、親水性化処理時には膜前駆体には細孔が存在しないから、親水性化処理により細孔表面が親水性化されることがない。勿論、膜の両面ともに親水性化処理することも可能であるし、この場合には、延伸により少なくとも膜の片面に細孔を開口させればよい。また、片側表面のみを親水性化処理する場合には、親水性化処理されない他の面にも細孔を開口させることも任意である。膜が中空糸型やチュ

6

ーブ型の場合には、膜の外表面のみを親水性化処理することが、工業的に容易である。

【0023】本発明に於ては、表面親水性化処理は膜前駆体中に細孔が全く存在しない場合だけでなく、熔融成形後の不完全な延伸などにより、膜内部に細孔が発生しているが親水性化処理すべき膜表面に開口していない状態で実施してもよい。この場合も、親水性化処理時には前駆体内部に存在する細孔の表面は親水性化処理により親水性化されることはない。また表面親水性化処理を、膜前駆体の表面に少数の、もしくは浅い細孔が開口している状態で行っても、最終的に形成される膜性能に重大な影響を与えない限り問題無い。

【0024】本発明の対象となる膜の厚さは、気液接触用隔膜として使用可能であれば特に制限はないが、好ましくは5~1000 $\mu$ mである。膜が、強化材や基体、例えば不織布等と複合されたものである場合には、これにさらに強化材や基体部分の厚さが加わる。また、本発明の膜の形状は特に制約はない。即ち、例えば平膜、中空糸膜、管状膜などが使用できる。特に中空糸膜は、体積当りの表面積が大きく、また、気体交換効率が高いため好ましく、中空糸膜の寸法は内径1mm以下のものが好ましい。

【0025】

【実施例】以下、実施例にて本発明を更に具体的に説明するが、これらの例により本発明が限定されるものではない。

（実施例1）メルトインデックス26のポリ（4-メチルペンテン-1）を用いて、紡糸温度280℃、ドラフト300で熔融紡糸を行い、得られた中空糸状の中間体を定長で、温度210℃、処理時間30秒の熱処理を行った後、その外表面に、放電強度6w/cm<sup>2</sup>、滞留時間0.32秒のコロナ放電処理を加え、その後、温度25℃、DR=1.3の冷延伸、温度150℃、DR=1.4の熱延伸、および温度200℃、DR=0.9の熱固定を行うことにより、外径260 $\mu$ m、内径207 $\mu$ mの中空糸膜を得た。

【0026】この膜を走査型電子顕微鏡（以下SEMという）で観察したところ、中空糸膜の内外両表面には直径（長径と短径の平均）約0.1 $\mu$ mの長円形の細孔が多数開口しているのが観察された。またこの中空糸膜の断面には、外表面から内表面までの全体に渡り約0.1 $\mu$ mの細孔が存在した。因みに、熱処理後の前駆体の内外両表面には、それぞれ最終的な中空糸膜の1/300程度の数の細孔がまばらに観察され、断面には細孔は観察されなかった。この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面を上方にはい上がった。このことから、この中空糸膜の外表面は親水性であることが分かる。

【0027】得られた中空糸膜を、特開昭63-255938の実施例2に開示されているように、ポリエス

7

ル系を用いて、織り密度23本/cmの簾状に織り、この簾状シートをモジュールハウジングに組み込むことにより、図1に示した形状の、膜面積15m<sup>2</sup>の膜モジュールに組立てた。即ち、中空糸膜2の簾状シートが多数の孔9が穿たれたパイプ8に巻き付けられ、その外周が網10で被われた状態でモジュールハウジング1に収納され、中空糸膜の両端は樹脂3にて封止されることにより、中空糸膜内側に接する空間11および11'と中空糸膜外側に接する空間12および12'が隔てられている。

【0028】ハウジングには、中空糸膜内側に接する空間11および11'に通じる気体流入口4および気体流出口5が設けられており、また中空糸膜外側に接する空間12'に通じる液体流出口7が設けられている。多孔パイプ8の一方の端は閉じられており、他の端は中空糸膜外側に接する空間12に通じる液体流入口6となっている。このモジュールを使用して、中空糸膜の外側に0.05kgf/cm<sup>2</sup>Gの水圧をかける漏洩試験を行ったところ、水の漏洩は認められなかったが、膜を濡らす液体であるエタノールの場合には透過した。このことから、細孔は膜の内外両面を互いに連絡している連通孔であり、かつ細孔の表面は疎水性であることが分かる。

【0029】この膜モジュールを用いて、空気溶解試験を行った。液体導入口6から圧力2kgf/cm<sup>2</sup>Gの水道水を導入し、液体流出口7に接続した流量調節バルブ（図示せず）により流量を調節した。一方、気体導入口4よりモジュールの中空糸膜内側に圧力2kgf/cm<sup>2</sup>G（Gはゲージ圧を示す）の圧縮空気を導入し、導入した空気の約90%を気体排出口5よりリークさせた。リーク量の調節は気体流出口5に接続した流量調節バルブ（図示せず）により行った。液体流出口7から流出する処理水の溶存酸素濃度をモニターしつつ水の流量を変化させたところ、溶存酸素濃度が18.0ppmとなる流量は15.7l/分であった。

【0030】【比較例1】コロナ放電処理を行わないこと以外は、実施例1と同様にして中空糸膜を製造した。この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面との接触部で下方に押し込まれた。このことから、この中空糸膜の外表面は疎水性であることが分かる。

【0031】【比較例2】コロナ放電処理を冷延伸工程の前でなく、熱固定工程の後に行ったこと以外は、実施例1と同様にして中空糸膜およびモジュールを製造した。

【0032】この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面との接触部で上方に追い上がった。このことから、この中空糸膜の外表面は親水性であることが分かる。次いで、実施例1と同様の空気溶解試験を行ったところ、溶存酸素濃度が18.0ppmとなる流量は10.5l/分と、実施例1に比べて低い値であった。

【0033】（実施例2）メルトインデックス3.5の

8

ポリプロピレンを用いて、紡糸温度200℃、ドラフト270で熔融紡糸を行い、得られた中空糸状の中間体を定長で、温度160℃、処理時間30秒の熱処理を行った後、その外表面に、放電強度6w/cm<sup>2</sup>、滞留時間0.32秒のコロナ放電処理を加え、続いてポリヒドロキシエチルメタアクリレートの0.5重量%エタノール水溶液に連続的に浸漬、乾燥し、さらに、温度25℃、DR=1.2の冷延伸、温度135℃、DR=1.4の熱延伸、および温度150℃、DR=0.9の熱固定を行うことにより、外径266μm、内径213μmの中空糸膜を得た。

【0034】この膜をSEMで観察したところ、中空糸膜の内表面には直径（長径と短径の平均）約0.2μmの長円形の細孔が多数開口しており、外表面には、一部非多孔質薄膜で被われた部位も見られるものの、大部分は内表面と同様の細孔が開口しているのが観察された。またこの中空糸膜の断面には、外表面から内表面までの全体に渡り約0.2μmの細孔が存在した。因みに、熱処理後の前駆体の内外両表面には、それぞれ最終的な中空糸膜の1/100程度の数の細孔がまばらに観察され、断面には細孔は観察されなかった。この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面を上方に追い上がった。このことから、この中空糸膜の外表面は親水性であることが分かる。

【0035】得られた中空糸膜をポリエステル系にて、織り密度23本/cmの簾状に織り、実施例1と同様の膜面積15m<sup>2</sup>の膜モジュールに組立てた。このモジュールを使用して、中空糸膜の外側に0.05kgf/cm<sup>2</sup>Gの水圧をかける漏洩試験を行ったところ、水の漏洩は認められなかったが、膜を濡らす液体であるエタノールの場合には透過した。このことから、細孔は膜の内外両面を互いに連絡している連通孔であり、かつ細孔の表面は疎水性であることが分かる。

【0036】この膜モジュールを用いて、実施例1と同様の気体溶解試験を行った。処理水の溶存酸素濃度をモニターしつつ水の流量を変化させたところ、溶存酸素濃度が18.0ppmとなる流量は14.1l/分であった。

【0037】（実施例3）メルトインデックス26のポリ（4-メチルペンテン-1）を用いて、紡糸温度290℃、ドラフト420で熔融紡糸を行い、得られた中空糸状の前駆体を温度35℃、延伸倍率1.2で延伸を行った後、温度210℃、延伸倍率0.95、処理時間5秒の熱処理を行った。この段階の膜前駆体は透明であり、SEM観察によっても、内外表面、断面ともに細孔は観察されない。この前駆体をポピン巻きのまま、25℃で、圧力210torrの酸素/フッ素=200:10（体積比）混合気体に5分間接触させた後、温度25℃、DR=1.2の冷延伸、温度150℃、DR=1.5の熱延伸、および温度200℃、DR=0.9の熱固

定を行うことにより、外径 $213\mu\text{m}$ 、内径 $168\mu\text{m}$ の中空糸膜を得た。

【0038】この膜をSEMで観察したところ、中空糸膜の内外両表面には直径(長径と短径の平均)約 $0.05\mu\text{m}$ の長円形の細孔が多数開口しているのが観察された。この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面を上方に追い上がった。このことから、この中空糸膜の外表面は親水性であることが分かる。

【0039】得られた中空糸膜をポリエステル系にて、織り密度 $25\text{本}/\text{cm}$ の簾状に織り、実施例1と同様の膜モジュールに組立てた。このモジュールを使用して、中空糸膜の外側に $0.05\text{kgf}/\text{cm}^2$  Gの水圧をかける漏洩測定を行ったところ水の漏洩は認めらず、また膜を濡らす液体であるエタノールの場合にも透過しなかった。このことから、膜の内外両面にそれぞれ開口している細孔は、互いに連絡しておらず、半連通孔であることが分かる。

【0040】この膜モジュールを用いて、実施例1と同様の空気溶解試験を行った。処理水の溶存酸素濃度をモニターしつつ水の流量を変化させたところ、溶存酸素濃度が $18.0\text{ppm}$ となる流量は $14.8\text{l}/\text{分}$ であった。

【0041】また、中空糸膜の外側に接する空間にエタノールを導入した後、乾燥させることなく水と置換し、同様の空気溶解試験を行ったところ、溶存酸素濃度が $18.0\text{ppm}$ となる流量は $8.8\text{l}/\text{分}$ に低下した。中空糸膜の外側に開口している細孔に水が充填されたことにより、気体の移動速度が低下したものと推定される。

【0042】(実施例4) 溶融紡糸時に、ノズル下 $10\sim 60\text{cm}$ の範囲を、空気冷却する代わりに、 $0.4\%$ オゾン含有空気気流雰囲気としたこと、およびコロナ処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様の実験を行った。

【0043】この膜をSEMで観察したところ、外表面の細孔の数が $1/3$ 程度に減少していたこと以外は実施例1の膜と同様の構造が観察された。この中空糸膜を水面に挿入すると、水面は中空糸外表面を上方に追い上がった。このことから、この中空糸膜の外表面は親水性で

あることが分かる。

【0044】また、モジュールの中空糸膜の外側に $0.05\text{kgf}/\text{cm}^2$  Gの水圧をかける漏洩試験を行ったところ、水の漏洩は認められなかったが、膜を濡らす液体であるエタノールの場合には透過した。このことから、細孔は膜の内外両面を互いに連絡している連通孔であり、かつ細孔の表面は疎水性であることが分かる。

【0045】モジュールを用いて、実施例1と同様の気体溶解試験を行った。処理水の溶存酸素濃度をモニターしつつ水の流量を変化させたところ、溶存酸素濃度が $18.0\text{ppm}$ となる流量は $15.0\text{l}/\text{分}$ であった。

【0046】

【発明の効果】本発明により、膜の一方の側に液体が接し、膜の他の側に気体が接する膜型人工肺、膜式気体溶解装置、隔膜気液接触装置などの用途に有用な、プライミング時の気泡除去性の向上が図れ、気体溶解時の望まれない気泡の発生を抑制を計りつつ、気体溶解速度や気体交換速度を向上させる膜が得られる。また表面親水性化処理速度の向上および、洗浄や乾燥工程の省略が計れ、連続製膜工程の一部に表面親水性化工程を組み込むことができ、膜製造工程の簡略化が図れる。

【0047】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例で使用するモジュールの縦断面模式図である。図中の記号は以下のとおりである。

- 1・・・ハウジング
- 2・・・中空糸膜
- 3・・・封止樹脂
- 4・・・気体導入口
- 5・・・気体排出口
- 6・・・液体導入口
- 7・・・液体排出口
- 8・・・多孔パイプ
- 9・・・孔
- 10・・・網
- 11、11'・・・中空糸膜内側に接する空間
- 12、12'・・・中空糸膜外側に接する空間

【図1】

